

TARTU ÜLIKOOL
LOODUS- JA TÄPPISTEADUSTE VALDKOND
Keemia Instituut
Kolloid- ja keskkonnakeemia õppetool

Silver Juvanen

**Hapniku elektroredutseerumine NaCl matriitsi juuresolekul
pürolüüsitud Fe-sisaldavatel lämmastikuga dopeeritud
süsinikmaterjalidel**

Bakalaureusetöö (12 EAP)

Juhendajad: Ave Sarapuu, PhD

dots Kaido Tammeveski

Tartu 2018

INFOLEHT

Hapniku elektroredutseerumine NaCl matriitsi juuresolekul pürolüüsitud Fe-sisaldavatel lämmastikuga dopeeritud süsinikmaterjalidel

Antud töö eesmärgiks oli valmistada lämmastiku ja rauaga dopeeritud süsinikmaterjale, mis oleksid kõrge elektrokatalüütilise aktiivsusega hapniku redutseerimisel aluselises keskkonnas. Süsinikmaterjalide valmistamiseks pürolüüsi teel kasutati lähteainetena glükoosi, ditsüaandiamiidi ja kaaliumheksatsüanoferraat(III) ning poorsuse varieerimiseks matriitsina naatriumkloriidi. Saadud materjalide elektrokatalüütilist aktiivsust O₂ redutseerumisel uuriti pöörleva ketaselektroodi meetodiga. Tulemustest järeldeb, et kasutatud odavatest lähteainetest on võimalik saada küllalt kõrge aktiivsusega katalüsaatoreid ning nende elektrokatalüütilised omadused sõltuvad kasutatud lähteainete kogustest ja valmistamisprotseduurist.

Märksõnad: hapniku redutseerumine, mitteväärismetallkatalüsaator, elektrokatalüüs, lämmastikuga dopeerimine

CERCS: P401, elektrokeemia

Electroreduction of oxygen on iron-containing nitrogen-doped carbon materials prepared on NaCl templates

The purpose of this work was to create iron-containing nitrogen doped carbon materials which would have high electrocatalytic activity for the oxygen reduction reaction in alkaline media. Glycose, dicyandiamide and potassium hexacyanoferrate(III) were used as precursors with NaCl used as a templating material. The catalyst materials were obtained by pyrolysis. Electrocatalytic properties of synthesised carbon materials in oxygen electroreduction were studied using the rotating disk electrode method. Electrocatalytic activity of the materials depends on the amount of precursors used and the preparation procedure. From the cheap precursors it is possible to manufacture catalysts with decent activity for the oxygen reduction reaction.

Keywords: oxygen reduction, non-precious metal catalyst, electrocatalysis, nitrogen doping

CERCS: P401, electrochemistry

SISUKORD

SISSEJUHATUS	4
1. KIRJANDUSE ÜLEVAADE	5
1.1 Hapniku elektrokeemiline redutseerumine	5
1.2 Lämmastiku ja siirdemetallidega dopeeritud süsiniknanomaterjalid O ₂ redutseerumise elektrokatalüsaatoritena	6
1.3 O ₂ redutseerumine NaCl juuresolekul valmistatud mitteväärismetallkatalüsaatoritel	7
2. EKSPERIMENDI METOODIKA	8
2.1 Katalüsaatormaterjalide süntees	8
2.2 Elektroodide ettevalmistamine	9
2.3 Elektrokeemilised mõõtmised	9
2.4 Materjalide struktuuri ja koostise uuringud	10
3. TULEMUSTE ANALÜÜS	11
3.1 Hapniku redutseerumine Fe-sisaldavatel N-dopeeritud süsinikmaterjalidel	11
3.2 Tsüaniidanioonide ning metanooli mõju O ₂ redutseerumisele	17
3.3 Stabiilsustest	18
3.4 Katalüsaatori struktuur ja koostis	19
KOKKUVÕTE	21
SUMMARY	22
KASUTATUD KIRJANDUS	23

SISSEJUHATUS

Kütuseelement on vooluallikas, mis muundab keemilist energiat elektrienergiaks. Selle kütusena kasutatakse üldiselt vesinikku või ka metanooli. Vesinikku kasutades tekib kütuseelemendi töö käigus jääkidena vaid vesi ja soojus, võrreldes fossiilsete kütustega on see oluliselt keskkonnasõbralikum.

Kütuseelemendi katoodil toimub hapniku elektrokeemiline redutseerumine. See reaktsioon on hapniku aatomite vahelise tugeva kaksiksideme tõttu üsnagi aeglane, mistõttu kasutatakse selle kiirendamiseks erinevaid katalüsaatoreid. Tänapäeval kasutatakse katalüsaatoritena peamiselt plaatinal baseeruvaid materjale. Nende peamiseks miinuseks on kallis hind, vähene stabiilsus ning ka nende tundlikkus metanoolile. Nende puuduste parandamiseks on uuritud mitmeid erinevaid katalüsaatormaterjale, millest aktiivseimad on just erinevad lämmastiku ning siirdemetallidega dopeeritud süsinikmaterjalid, näiteks süsiniknanotorud, grafeen ja mesopoorne süsinik.

Käesolevas uurimustöös valmistati raua ja lämmastikuga dopeeritud süsinikmaterjalid glükoosi pürolüüsil, kasutades suurema poorsuse saavutamiseks lisandina NaCl matriitsi. Lämmastikuallikatena kasutati ditsüaandiamiidi (DCDA) ning ureat, rauaallikana kasutati kaaliumheksatsüanoferraat(III). Hapniku redutseerumise uurimiseks kasutati pöörleva ketaselektroodi meetodit aluselises keskkonnas.

Antud bakalaureusetöö eesmärgiks oli valmistada pürolüüsi teel süsinikmaterjale, mis oleksid aktiivsed katalüsaatorid hapniku elektroredutseerumisel, ning uurida, kuidas rauaga dopeerimine, lämmastikuallika koguse, soolakoguse ning pürolüüsitemperatuuri varieerimine nende elektrokatalüütilisi omadusi muudavad.

1. KIRJANDUSE ÜLEVAADE

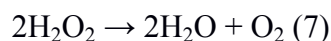
1.1 Hapniku elektrokeemiline redutseerumine

Hapniku aatomite vaheline kaksikside on üsnagi tugev (498 kJ/mol), mistõttu hapniku redutseerumisreaktsioonil on kõrge aktivatsioonienergia [1]. Hapniku redutseerumisreaktsiooni täpne kulgemine oleneb nii lahuse keskkonnast kui katalüsaatori omadustest.

Tabel 1. Hapniku redutseerumise reaktsioonid vastavalt keskkonnale [2].

Lahuse keskkond	Hapniku redutseerumise reaktsioonid	Standardpotentsiaal
Happeline	$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$ (1)	1,229 V
	$O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O_2$ (2)	0,70 V
	$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow 2H_2O$ (3)	1,76 V
Aluseline	$O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$ (4)	0,401 V
	$O_2 + H_2O + 2e^- \rightarrow HO_2^- + OH^-$ (5)	-0,065 V
	$HO_2^- + H_2O + 2e^- \rightarrow 3OH^-$ (6)	0,867 V

Tabelis 1 on välja toodud erinevatel tingimustel toimuvad hapniku redutseerumisreaktsioonid. Reaktsioonid toimuvad kas neljalelektronilise üleminekuga (reaktsioonid (1) ja (4)) või kaheelektronilise protsessi kaudu (reaktsioonid (2) ja (5), millele võivad järgneda vesinikperoksiidi redutseerumisreaktsioonid (3) ja (6)). Reaktsioonides (2) ja (5) tekkinud vesinikperoksiid võib ka disproportsioneeruda [3]:



Eelistatud on just neljalelektroniline redutseerumise protsess, kuna selle kaudu saab kütuseelemendis kätte maksimaalse elektrienergia [4]. Lisaks eeltoodule tekib kaheelektronilise reaktsiooni käigus ka vesinikperoksiidi, mis võib kahjustada erinevaid kütuseelemendi osi [5]. Nendel põhjustel eelistatakse just selliseid katalüsaatoreid, millega toimub neljalelektroniline protsess.

1.2 Lämmastiku ja siirdemetallidega dopeeritud süsiniknanomaterjalid O₂ redutseerumise elektrokatalüsaatoritena

On kaks peamist viisi odavamate hapniku redutseerumisreaktsiooni katalüüsivate materjalide tegemiseks. Esimeseks on platinakatalüsaatorite täiustamine, vähendades kasutatava plaatina kogust ning optimeerides süsinikkandja struktuuri, et elektrokatalüütiline aktiivsus oleks maksimaalne. Teine lähenemine on kasutada mitteväärismetalle sisaldavaid materjale, millel oleks ideaalselt platinast parem või võrdväärne aktiivsus [6]. Süsiniknanomaterjale kui lubavaid katalüsaatormaterjale on hapniku redutseerumisreaktsiooni jaoks palju uuritud. Neil on suurepärased mehaanilised ning termilised omadused, eeliseks on ka suur poorsus, eripinda ning madal hind [7]. Süsiniknanomaterjalid koosnevad süsinikstruktuurist, mida hapniku redutseerumisreaktsiooni aktiivsuse tõstmiseks dopeeritakse erinevate elementidega, nagu näiteks lämmastik, raud või koobalt. Eriti lubavad ongi just siirdemetall-lämmastik-süsinik (M-N-C) tüüpi katalüsaatorid, kus metalliks on tavaliselt raud või koobalt [8].

M-N-C katalüsaatoreid on O₂ elektroredutseerumisel viimasel aastakümnel väga palju uuritud. Nende saamiseks on võimalik kasutada paljusid erinevaid süsinikku, lämmastikku ja siirdemetalli sisaldavaid lähteaineid, mis segatakse ja segu pürolüüsitakse inertgaasis kõrgel temperatuuril (tavaliselt 700-900 °C) [9]. Fe-N-C tüüpi katalüsaatorite aktiivtsentreid arvatakse olevat kahte tüüpi. Leeliselises keskkonnas arvatakse olevat aktiivsed nii lämmastikuga koordineerunud rauatsentrid kui ka mittemetalsed lämmastikutsentrid [10,11]. Olulist rolli mängivad ka N-dopeeritud süsinikuga kaetud metallisisaldavad nanoosakesed [11].

Lämmastikku sisaldavatel katalüsaatormaterjalidel esineb lämmastik pinnal peamiselt kolmes erinevas vormis: püridiinne, pürroolne ning kvaternaarne. Arvatakse, et püridiinne lämmastik grafiitse struktuuri äärtes mängib hapniku redutseerumisreaktsioonil teistest vormidest olulisemat rolli [12]. On leitud, et ka kvaternaane lämmastik katalüsaatori koostises mõjutab hapniku redutseerumisreaktsiooni [13]. Erinevate lämmastikuvormide katalüütilise aktiivsuse analüüsi teeb keeruliseks see, et katalüsaatormaterjali sünteesil on raske vältida mitme vormi teket [14].

1.3 O₂ redutseerumine NaCl juuresolekul valmistatud mitteväärismetallkatalüsaatoritel

Kütuseelementides on optimaalne struktuur ja pooride jaotus tähtsad maksimaalse aktiivsuse saavutamiseks. Üldiselt on parimateks katalüsaatoriteks poorsed süsinikmaterjalid, kuna makro- ja mesopoorid lubavad efektiivset O₂ transporti ning kõrge mikropoorsus suurendab aktiivsete tsentrite kättesaadavust [15,16]. Üks laialdasemalt kasutatud meetodeid vajaliku struktuuri ning poorsuse saavutamiseks on erinevate eemaldatavate matriitside kasutamine. Varem on kasutatud ränil põhinevaid matriitse, kuid selle meetodi suureks puuduseks on keeruline ja mürgist vesinikfluoriidhapet (HF) kasutav eemaldamisprotseduur [6,16]. Hiljutised uurimustööd on välja arendanud mitmeid erinevaid meetodeid, mis kasutavad odavaid ja laialtlevinuid soolasid nagu näiteks NaCl [17,18]. Neid saab pärast pürolüüsi väga lihtsalt veega pestes eemaldada ning vajadusel ka taaskasutada.

Mitmeid erinevaid süsiniku, lämmastiku ja siirdemetalli lähteaineid on kasutatud pürolüüsi teel valmistatud hapniku redutseerumisreaktsiooni katalüsaatorite valmistamiseks, kasutades NaCl matriitsi. Näiteks metallivabu lämmastikuga dopeeritud materjale on saadud tsüsteiinist [19] ning metallorgaanilisest võrestikust ZIF-8 [20]. Glükoosi on kasutatud odava ja laialtlevinud süsinikuallikana rauda sisaldavates lämmastikuga dopeeritud süsinikmaterjalides, kasutades ammooniumheksatsüanoferraat(III)hüdraati või raudnitraati ja melamiini raua- ning lämmastikuallikatena [21,22]. Raua- ning lämmastikuga dopeeritud nanomaterjale on saadud ka hemiini ainsa lähteainena [23].

On näidatud, et NaCl olemasolu pürolüüsiprotsessil on tugev mõju katalüsaatormaterjali pooristruktuurile. NaCl lisamisel olid sahharoosist valmistatud materjalid üliõhukese makropoorse ühendatud raamistikuga, ilma NaCl tekkis vaid vähese poorsusega süsinikmaterjal [17]. Pürolüüsi temperatuuri mõju uurimine NaCl juuresolekul valmistatud katalüsaatoritele näitas, et kõige aktiivsem materjal saadi 800 °C juures. Materjali kõrget elektrokatalüütilist aktiivsust seletati arvukate aktiivsete lämmastiktsentrite, grafiitse süsiniku ning hierarhilise pooristruktuuri olemasoluga [18].

2. EKSPERIMENDI METOODIKA

2.1 Katalüsaatormaterjalide süntees

Töös kasutatud süsinikmaterjalide valmistamiseks kaaluti välja vajalikud kogused glükoosi (Sigma-Aldrich), kaaliumheksatsüanoferraat(III) (Sigma-Aldrich), ditsüaandiamiidi (DCDA, Sigma-Aldrich) või ureat (Sigma-Aldrich) ning NaCl (Merck). Seejärel lahustati ained väikeses koguses (5-10 ml) Milli-Q vees. Saadud segu kuivatati 35 °C juures üleöö, asetati portselanlaevukesse ning pürolüüsi lämmastikukeskkonnas toruahjus, tõstes temperatuuri 5 °C minutis kuni 800 °C või 900 °C ning hoides sel temperatuuril vastavalt 2 h või 1 h.

Peale ahju jahtumist toatemperatuurini koguti pürolüüsitud materjal kokku. Seejärel kanti materjal üle kuulveskisse, kus seda peenestati 10 min kiirusel 300 p/min. Pärast peenestamist pesti materjal üle Milli-Q veega vaakumfiltril, et eemaldada NaCl. Saadud materjal kuivatati 60 °C juures ning kaaluti.

Tabelis 2 on välja toodud käesolevas töös uuritud materjalide nimetused ning kasutatud lähteainete kogused. Lähteainete koguseid varieeriti teatud piirides, et uurida nende mõju pürolüüsitud materjali elektrokatalüütilistele omadustele. D-NCFe(6) puhul muudeti ka pürolüüsiprogrammi.

Tabel 2. Materjalide valmistamisel kasutatud lähteainete kogused ja pürolüüsitingimused

Materjali tähistus	Glükoosi kogus	NaCl kogus	$K_3[Fe(CN)_6]$ kogus	Ditsüaandiamiidi (DCDA) kogus	Pürolüüsiprogramm
D-NCFe(1)	0,2 g	0,8 g	0,0118 g	0,267 g	800 °C, 2 h
D-NCFe(2)	0,2 g	0,2 g	0,0118 g	0,267 g	800 °C, 2 h
D-NCFe(3)	0,2 g	1,6 g	0,0118 g	0,267 g	800 °C, 2 h
D-NCFe(4)	0,2 g	0,8 g	0,0472 g	0,267 g	800 °C, 2 h
D-NCFe(5)	0,2 g	0,8 g	0,0059 g	0,267 g	800 °C, 2 h
D-NCFe(6)	0,2 g	0,8 g	0,0118 g	0,267 g	900 °C, 1 h
D-NCFe(7)	0,2 g	0,8 g	0,0118 g	0,8 g	800 °C, 2 h
U-NCFe(1)	0,2 g	0,8 g	0,0118 g	0,267 g (uurea)	800 °C, 2 h
D-NC	0,2 g	0,8 g	-	0,267 g	800 °C, 2 h

2.2 Elektroodide ettevalmistamine

Mõõtmisteks kasutati klaassüsinikelektroode (ingl k *glassy carbon*, GC) pindalaga 0,2 cm². Elektroodid poleeriti 1 µm ja 0,3 µm läbimõõduga alumiiniumoksiidi pulbriga. Pärast poleerimist GC elektroodid puhastati ultrahelivannis Milli-Q vees ning seejärel ligikaudu 50% etanoolis umbes 5 minutit.

Uuritava katalüsaatormaterjali elektroodidele ühtlaseks kandmiseks valmistati selle suspensioon isopropanoolis kontsentratsiooniga 4 mg/ml, kuhu lisati ka 40 µL 5% ionomeeri Nafion lahust (Sigma-Aldrich). Saadud segu suspendeeriti ultrahelivannis umbes 25 minutit, kuni suspensioon oli homogeenne. 10 µL suspensiooni pipeteeriti 3,33 µL kaupa poleeritud GC elektroodidele, et saavutada ühtlane kiht. Katalüsaatori kogus elektroodil oli 200 µg/cm². Võrdluseks kasutati samal viisil valmistatud kommersiaalse platinakatalüsaatoriga (E-TEK, 20 massi% Pt Vulcan süsinikpulbril) kaetud elektroode.

2.3 Elektrokeemilised mõõtmised

Elektrokeemilisteks mõõtmisteks kasutati Autolab PGSTAT30 (Eco Chemie B.V.) potentsiostaati ning selle töö juhtimiseks Nova tarkvara (versioon 2.1). Mõõtmised viidi läbi klaasist mõõterakus. Tööelektroodina kasutati GC elektroode, mis kinnitati pöörleva ketaselektroodi seadmele EDI101. Seadme pöörlemiskiirust reguleeriti regulaatori CTV101 abil. Abielektroodina kasutati mõõtelahusest klaasfiltriga eraldatud platinaelektroodi. Võrdluselektroodina kasutati küllastatud kalomelelektroodi (SCE).

Pöörleva ketaselektroodi meetodi jaoks kasutati pöörlemiskiirusi 360, 610, 960, 1900 ja 3100 pööret minutis. Hapniku redutseerumisreaktsiooni mõõtmised teostati potentsiaali laotuskiirusel 10 mV/s. Stabiilsustestide jaoks tsükleeriti elektroode 5000 korda, kasutades 100 mV/s laotuskiirust ning mõõtes hapniku polarisatsioonikõverad 100, 200, 500, 1000, 2000 ning 5000 tsükli järel pöörlemiskiirusel 1900 pööret minutis. Mõõtmised viidi läbi toatemperatuuril aluselises keskkonnas 0,1 M KOH (Sigma-Aldrich) lahuses. Foonivoolu mõõtmiseks küllastati lahus argooniga (99,999%, AGA), hapniku redutseerumise uurimiseks küllastati lahus hapnikuga (99,999%, AGA). Gaasivoog lahuse kohal säilitati kogu mõõtmise ajaks. Katalüsaatorite metanoolitaluvust mõõdeti hapnikuga küllastatud 0,1 M KOH lahuses, mis sisaldab 3 M metanooli. Tsüaniidioonide mõju uuriti hapnikuga küllastatud 0,1 M KOH lahuses, kus NaCN kontsentratsioon oli 10 mM.

2.4 Materjalide struktuuri ja koostise uuringud

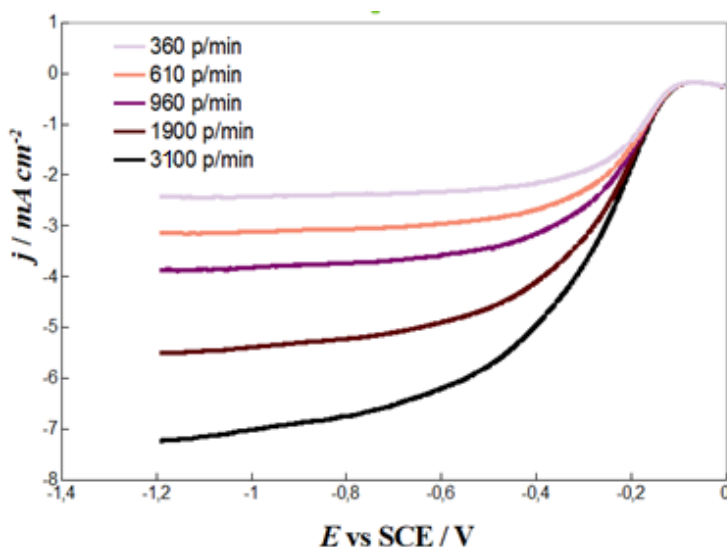
Katalüsaatori pinna morfoloogia uurimiseks kasutati skaneerivat elektronmikroskoopi (SEM) FEI Nova NanoSEM 450. Proovi ettevalmistamiseks suspendeeriti katalüsaatoripulber isopropanoolis, pipeteeriti see poleeritud GC kettale ja lasti kuivada.

Süsiniknanomaterjalide röntgenfotoelektronspektroskoopiliseks (ingl k *X-ray photoelectron spectroscopy*, XPS) analüüsimiseks valmistati katalüsaatori suspensioon isopropanoolis ja kanti poleeritud GC plaatidele, mis kuivatati ahjus 70 °C juures. Ergastava kiirguse allikas oli kaheanoodiline (Al ja Mg) mittemonokromatiseeritud röntgentoru (Thermo XR3E2), kus kasutati anoodi karakteristliku energiaga 1486,6 eV (Al K α) ja röntgenkiirgusallika võimsus oli 400 W. Detektoriks oli poolsfääriline elektronanalüsaator (SCIENTA SES-100).

3. TULEMUSTE ANALÜÜS

3.1 Hapniku redutseerumine Fe-sisaldavatel N-dopeeritud süsinikmaterjalidel

Hapniku redutseerumist uuriti pöörleva ketaselektroodi meetodil hapnikuga küllastatud aluselises keskkonnas. Joonisel 1 on välja toodud materjali D-NCFe(1) hapniku polarisatsioonikõverad erinevatel elektroodi pöörlemiskiirustel 0,1 M KOH lahuses. On selgelt näha, et pöörlemiskiiruse kasvades voolutihedus suureneb. Lisaks materjalide polarisatsioonikõveratele kasutati nende omavaheliseks võrdluseks veel hapniku redutseerumise lainealguspotentsiaali E_{onset} , poollainepotentsiaali $E_{1/2}$, massaktiivsust ning üleminevate elektronide arvu n (tabel 3). E_{onset} on määratud redutseerimisvoolu 0,1 mA/cm² juures.



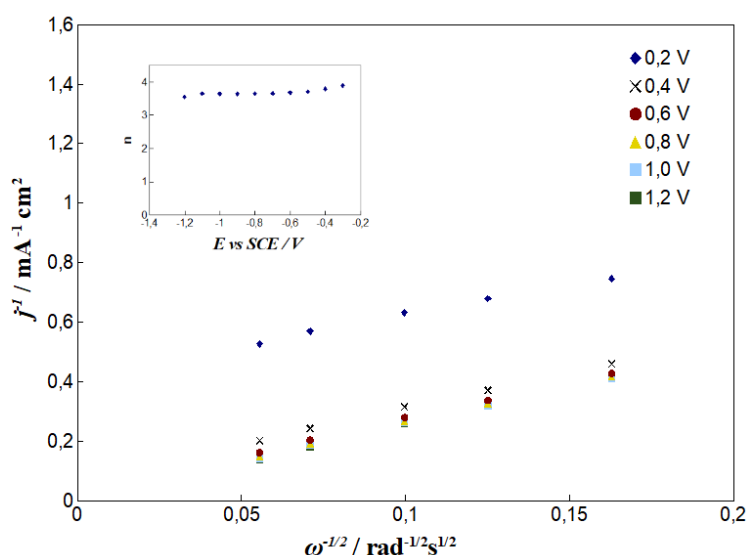
Joonis 1. Materjali D-NCFe(1) hapniku redutseerumise polarisatsioonikõverad O₂ küllastatud 0,1 M KOH lahuses erinevatel elektroodi pöörlemiskiirustel. $\nu = 10$ mV/s.

Hapniku redutseerumise polarisatsioonikõverate põhjalikumaks uurimiseks analüüsiti neid Koutecky-Levichi (K-L) võrrandi abil [24]:

$$\frac{1}{j} = \frac{1}{j_k} + \frac{1}{j_d} = \frac{1}{j_k} - \frac{1}{0,62nFD_{O_2}^{2/3}\nu^{-1/6}C_{O_2}\omega^{-1/2}}$$

kus j on mõõdetud voolutihedus, j_k on kineetiline voolutihedus, j_d on difusioonlimiteeritud voolutihedus, n on üleminevate elektronide arv, F on Faraday konstant (96485 C/mol), D_{O_2} on hapniku difusioonikoefitsient 0,1 M KOH lahuses ($1,9 \times 10^{-5}$ cm²/s), ν on kinemaatiline

viskoossus ($0,01 \text{ cm}^2/\text{s}$), C_{O_2} on hapniku kontsentratsioon lahuses ($1,2 \times 10^{-6} \text{ mol/cm}^3$) ning ω on elektroodi pöörlemiskiirus (rad/s). Joonisel 2 on toodud O_2 redutseerumise K-L sõltuvused D-NCFe(1) katalüsaatori korral. Nende tõusude väärtustest arvutati n väärtus erinevatel potentsiaalidel (joonise 2 sissepaigutatud joonisel). Võib näha, et selle materjali puhul n väärtus ei sõltu oluliselt potentsiaalist ja on vahemikus 3,5-3,8, mis näitab, et reaktsiooni käigus tekib ka vähesel määral vesinikperoksiidi.



Joonis 2. O_2 redutseerumise Koutecky-Levichi sõltuvus katalüsaatoril D-NCFe(1), sisemisel joonisel üleminevate elektronide arvu sõltuvus potentsiaalist.

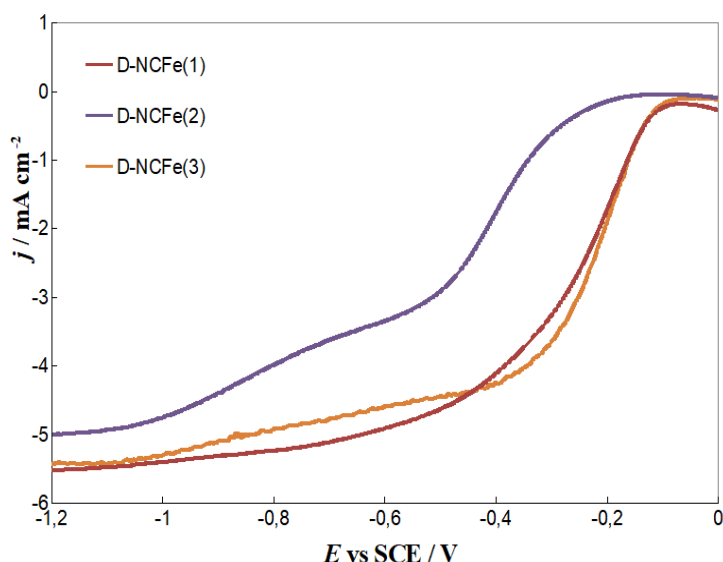
Massaktiivsus (MA) arvutati kõikidele katalüsaatoritele potentsiaali $-0,2 \text{ V}$ juures. Arvutamiseks kasutatud valem oli $MA = \frac{i_k}{m}$, kus i_k on kineetiline vool ning m katalüsaatori mass elektroodil. Materjali D-NCFe(1) massaktiivsus oli $12,9 \text{ A/g}$. Massaktiivsus ning muud hapniku redutseerumisreaktsiooni kineetilised parameetrid on kokkuvõtvalt esitatud tabelis 3.

Tabel 3. Töös uuritud materjalide hapniku redutseerumise kineetilised parameetrid.

Materjal	$E_{1/2}$, V	E_{onset} , V	Massaktiivsus, A/g	n
D-NCFe(1)	-0,256	-0,091	12,9	3,5-3,8
D-NCFe(2)	-0,451	-0,157	0,8	3,1-3,6
D-NCFe(3)	-0,236	-0,071	15,1	3,3-3,6
D-NCFe(4)	-0,327	-0,107	5,9	3,5-3,6
D-NCFe(5)	-0,336	-0,106	5,5	3,4-3,6
D-NCFe(6)	-0,406	-0,121	2,5	2,9-3,0
D-NCFe(7)	-0,267	-0,090	10,4	3,8-3,9
U-NCFe(1)	-0,386	-0,146	1,8	3-3,3
D-NC	-0,485	-0,339	0,5	2,4-2,5
Pt/C	-0,147	-0,007	102,3	3,9-4,0

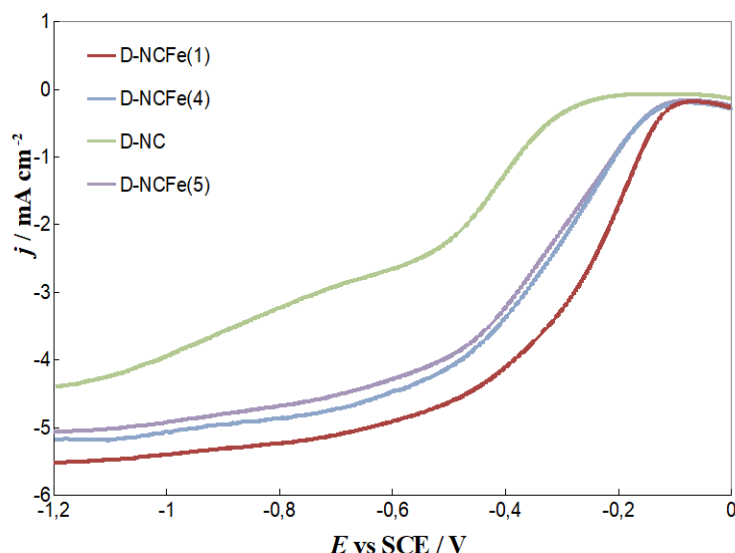
Et saada optimaalseima struktuuri ja koostisega katalüsaatoreid, mille O_2 redutseerumise elektrokatalüütiline aktiivsus oleks maksimaalne, varieeriti pürolüüsil kasutatud lähteainete sisaldust ja pürolüüsi protseduuri.

Esmalt uuriti materjali sünteesil kasutatud NaCl koguse mõju saadud materjali elektrokatalüütilisele aktiivsusele O_2 redutseerumisel. Jooniselt 3 on näha, et NaCl koguse kahekordne suurendamine veidi tõstis katalüsaatori aktiivsust. $E_{1/2}$ väärtus oli D-NCFe(3) korral 20 mV võrra positiivsem kui D-NCFe(1) (tabel 3) ning ka E_{onset} oli positiivsem. ja massaktiivsus veidi kõrgem, 15,1 A/g võrreldes D-NCFe(1) väärtusega 12,9 A/g. NaCl koguse vähendamisel aine D-NCFe(2) korral langes katalüsaatori aktiivsus märgatavalt. Poollainepotentsiaal $E_{1/2}$ oli 0,195 mV negatiivsem (-0,256 V ja -0,451 V) ning massaktiivsus 16 korda väiksem. Üleminevate elektronide arv n oli D-NCFe(3) korral natuke väiksem. D-NCFe(2) korral oli üleminevate elektronide arv oluliselt väiksem, keskmiselt 3,3 D-NCFe(1) keskmise väärtusega 3,7 võrreldes.



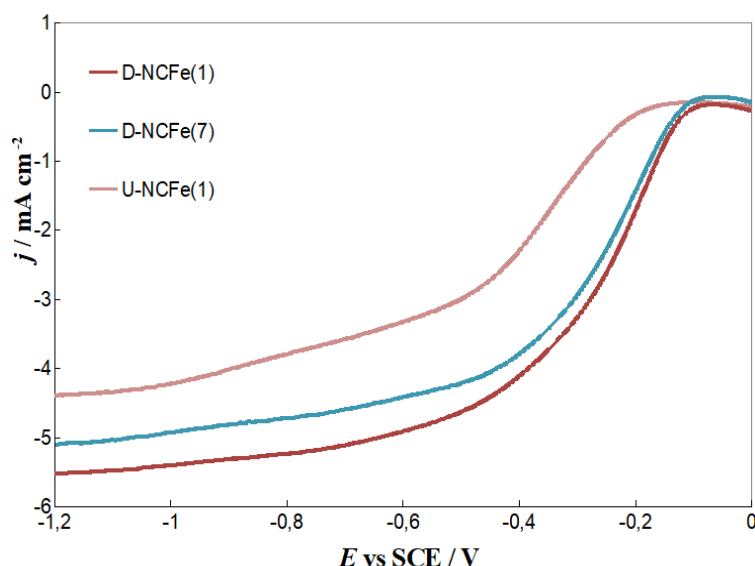
Joonis 3. Hapniku redutseerumise polarisatsioonikõverad materjalidel D-NCFe(1), D-NCFe(2) ja D-NCFe(3) O₂ küllastatud 0,1 M KOH lahuses. $\omega = 1900$ p/min, $\nu = 10$ mV/s.

Rauaallika sisalduse mõju uurimiseks pürolüüsil saadud materjalide elektrokatalüütilisele aktiivsusele varieeriti lähteainena kasutatud K₃[Fe(CN)₆] kogust. Jooniselt 4 on näha, et raua allika lisamine suurendas katalüsaatormaterjali aktiivsust märgatavalt. Võrreldes materjale D-NC ja D-NCFe(1) on viimasel ligi 26 korda suurem massaktiivsus, 228 mV võrra positiivsem $E_{1/2}$ ning 248 mV võrra positiivsem E_{onset} (tabel 3). K₃[Fe(CN)₆] koguse edasisel suurendamisel materjali D-NCFe(4) korral aktiivsus vähenes. Materjaliga D-NCFe(1) võrreldes oli massaktiivsus üle kahe korra väiksem, lisaks olid ka E_{onset} ja $E_{1/2}$ negatiivsemad. Ka K₃[Fe(CN)₆] koguse kahekordsel vähendamisel D-NCFe(5) korral aktiivsus vähenenes. Aktiivsuse langused olid nii koguse suurendamisel kui vähendamisel praktiliselt võrdsed. Üleminevate elektronide arv kasvas K₃[Fe(CN)₆] lisamisel märgatavalt, mis näitab raua olulist mõju hapniku redutseerumisprotsessile. Edasisel raua lisamisel või vähendamisel üleminevate elektronide arv langes veidi. Võib järeldada, et materjalide aktiivsus on mingis teatud K₃[Fe(CN)₆] koguse vahemikus optimaalne ning liiga suur või liiga väike rauasisaldus vähendab aktiivsust.



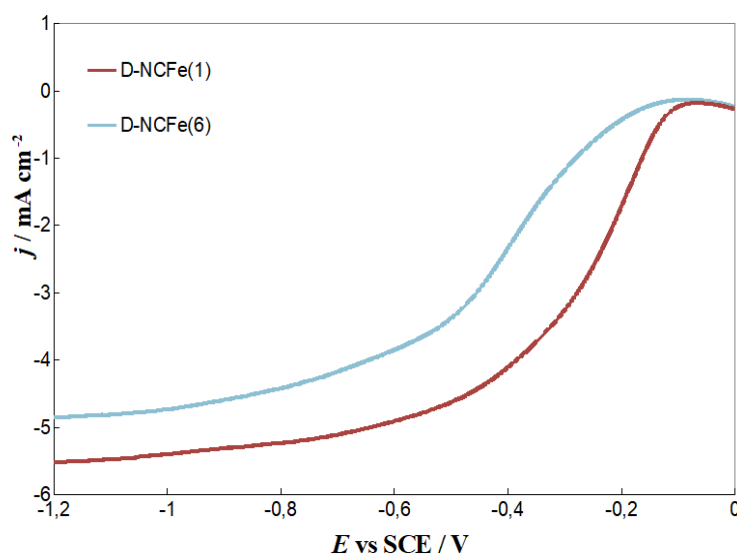
Joonis 4. Hapniku redutseerumise polarisatsioonikõverad materjalidel D-NCFe(1), D-NCFe(4), D-NCFe(5) ja D-NC O₂ küllastatud 0,1 M KOH lahuses. $\omega = 1900$ p/min, $\nu = 10$ mV/s.

Järgnevalt uuriti pürolüüsil kasutatud lämmastikuallika ja selle koguse mõju saadud materjalide elektrokatalüütilisele aktiivsusele O₂ redutseerumisel. Jooniselt 5 on näha, et DCDA koguse kolmekordne suurendamine aine D-NCFe(7) korral vähendas katalüsaatori aktiivsust, kuid mitte suurel määral. $E_{1/2}$ oli D-NCFe(1) võrreldes 11 mV võrra negatiivsem, E_{onset} väärtused olid aga praktiliselt võrdsed (tabel 3). Massaktiivsus oli materjalil D-NCFe(7) ligikaudu 20% väiksem. Võrdluseks valmistati ka materjal, kasutades DCDA asemel lämmastikuallikana ureat. Ureast valmistatud materjal oli selgelt väiksema aktiivsusega, selle massaktiivsus oli vaid 1,8 A/g ehk 7 korda väiksem. D-NCFe(1) võrreldes oli $E_{1/2}$ 130 mV võrra negatiivsem. Materjal D-NCFe(7) näitas uuritud katalüsaatorite seast suurimat üleminevate elektronide arvu. U-NCFe(1) üleminevate elektronide arv langes veidike, 3,7 pealt 3,2 peale.



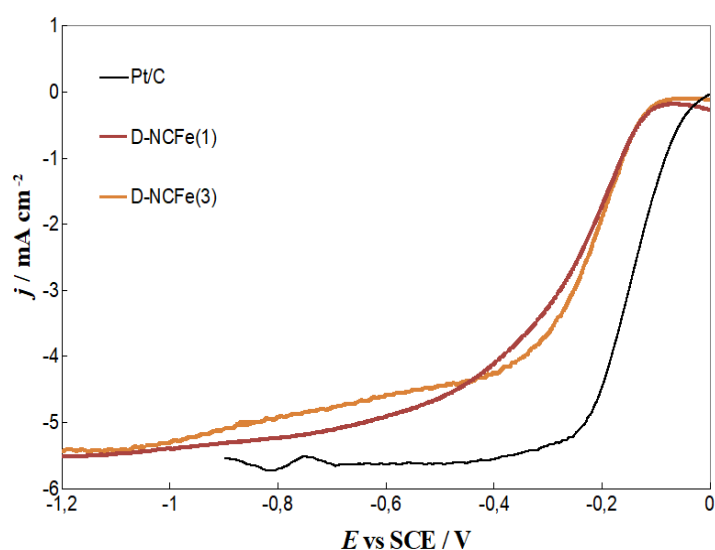
Joonis 5. Hapniku redutseerumise polarisatsioonikõverad materjalidel D-NCFE(1), D-NCFE(7) ja U-NCFE(1) O_2 küllastatud 0,1 M KOH lahuses. $\omega = 1900$ p/min, $\nu = 10$ mV/s.

NaCl sulamistemperatuur on kirjanduse kohaselt 801°C [25]. 900°C juures on NaCl seega vedelas olekus ning seeläbi muutub ilmselt ka katalüsaatori struktuur. Pürolüüsitemperatuuri suurendamine D-NCFE(6) korral vähendas aktiivsust märgatavalt. E_{onset} oli materjaliga D-NCFE(1) võrreldes 30 mV ning $E_{1/2}$ 150 mV võrra negatiivsem. Ka massaktiivsus vähenes 12,9 A/g pealt 2,5 A/g peale. Lisaks langes ka üleminevate elektronide arv, 3,7 pealt umbes 3 peale.



Joonis 6. Hapniku redutseerumise polarisatsioonikõverad materjalidel D-NCFE(1) ja D-NCFE(6) O_2 küllastatud 0,1 M KOH lahuses. $\omega = 1900$ p/min, $\nu = 10$ mV/s.

Kõige aktiivsemad materjalid, mis antud töös valmistati, olid D-NCFe(1) ja D-NCFe(3). Joonisel 7 on toodud hapniku redutseerumise polarisatsioonikõverad nimetatud materjalidel võrdluses kommertsiaalse Pt/C katalüsaatoriga. On näha, et Pt/C katalüsaator on siiski mõnevõrra aktiivsem antud töö käigus valmistatud katalüsaatoritest. Nii hapniku redutseerumise E_{onset} (-0,007 V) kui ka poollainepotentsiaal $E_{1/2}$ (-0,147 V) olid Pt/C katalüsaatoril positiivsemad, ning ka MA oli mitu korda parem (102,3 A/g võrreldes D-NCFe(3) massaktiivsusega 15,1 A/g). Samas on töös tehtud katalüsaatormaterjale lihtsam valmistada ning ka nende lähteainete hind on palju odavam. Edasises töös tuleks optimeerida valmistamisprotseduuri ja lähteaineid, et saavutada optimaalsem poorsus ning ka suurem aktiivtsentrite arv.

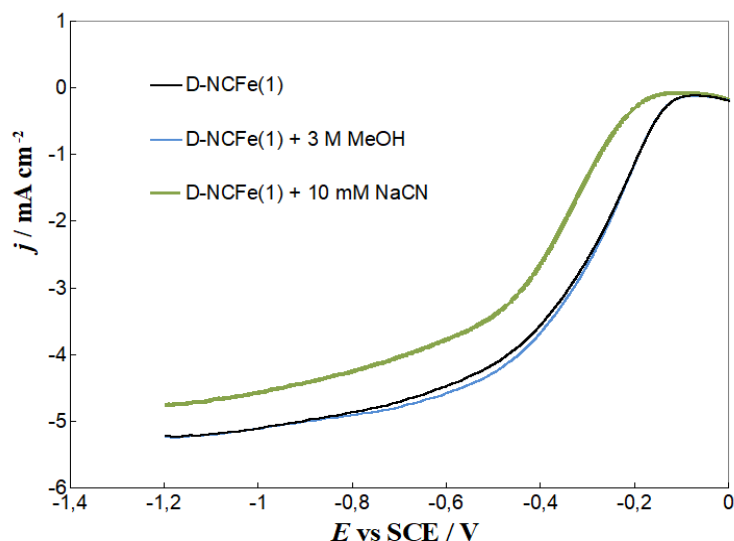


Joonis 7. Hapniku redutseerumise polarisatsioonikõverad materjalidel Pt/C, D-NCFe(1) ja D-NCFe(3) O₂ küllastatud 0,1 M KOH lahuses. $\omega = 1900$ p/min, $\nu = 10$ mV/s.

3.2 Tsüaniidanioonide ning metanooli mõju O₂ redutseerumisele

Analüüsitud andmeid omavahel võrreldes on selge, et rauaallika lisamine pürolüüsil parandab katalüsaatorite aktiivsust O₂ redutseerumisel märkimisväärselt. Rauda mitte sisaldaval materjalil on väiksem massaktiivsus ning hapniku redutseerumisreaktsioon kulgeb pigem mööda ebasoodsat kaheelektronilist rada. Lämmastikuga koordineeritud rauatsentrite rolli uurimiseks hapniku redutseerumisreaktsioonil mõõdeti hapniku redutseerumise polarisatsioonikõverad materjalil D-NCFe(1) 10 mM NaCN juuresolekul. CN⁻ ioonidel on suur afiinsus metallitsentritele, seeläbi vähendatakse aktiivtsentrite hulka, mis peaks inhibeerima hapniku redutseerumisreaktsiooni. Nii jooniselt 8 kui ka andmete analüüsilt on

selge, et CN^- ionide lisamisel lahusesse langeb katalüsaatori aktiivsus märgatavalt. Massaktiivsus langes 12,9 A/g pealt 1,76 A/g peale ehk 7 korda väiksemaks, lisaks langes E_{onset} -0,142 V ning $E_{1/2}$ -0,371 V peale. Siit järeldub, et lämmastikuga koordineeritud rauatsentrid mängivad olulist rolli hapniku redutseerumisreaktsiooni katalüüsil, mida on täheldatud ka varasemates töödes [26].



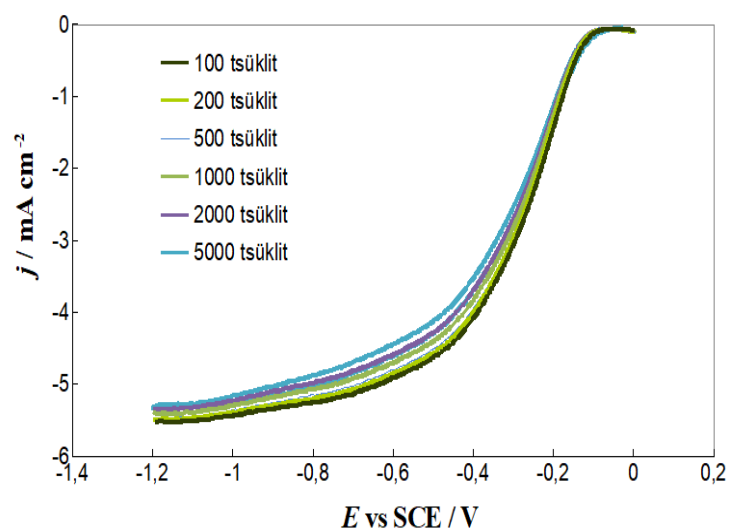
Joonis 8. Hapniku redutseerumise polarisatsioonikõverad D-NCFe(1) materjalil O_2 küllastatud 0,1 M KOH lahuses ning 10 mM NaCN või 3M metanooli juuresolekul. $\omega = 1900$ p/min, $\nu = 10$ mV/s.

Metanooli-kütuseelementides peavad hapniku redutseerumisreaktsiooni katalüsaatorid olema resistentsed metanoolile ning selektiivsed just hapniku redutseerumisreaktsioonile, kuna metanool võib teatud määral difundeeruda anoodiruumist katoodiruumi. Metanooli mõju uurimiseks hapniku redutseerumisele viidi läbi hapniku polarisatsioonikõverate mõõtmised materjalil D-NCFe(1) hapnikuga küllastatud 0,1 M KOH lahuses 3 M metanooli juuresolekul. Joonisel 8 on näha, et metanooli lisamine ei mõjuta O_2 redutseerumist. Seega võib öelda, et antud katalüsaator ei ole tundlik metanooli suhtes ja seetõttu oleks see sobiv katalüsaator otsemetanool-kütuseelemendis kasutamisel.

3.3 Stabiilsustest

Materjaliga D-NCFe(1) viidi läbi lühiajaline stabiilsustest. Joonisel 9 on näha, et tsükleerimise käigus aktiivsus küll langeb, kuid mitte palju. Pärast 1000 tsükli muutus poollainepotentsiaal $E_{1/2}$ vaid 17 mV võrra negatiivsemaks, 2000 tsükli järel oli vastav väärtus

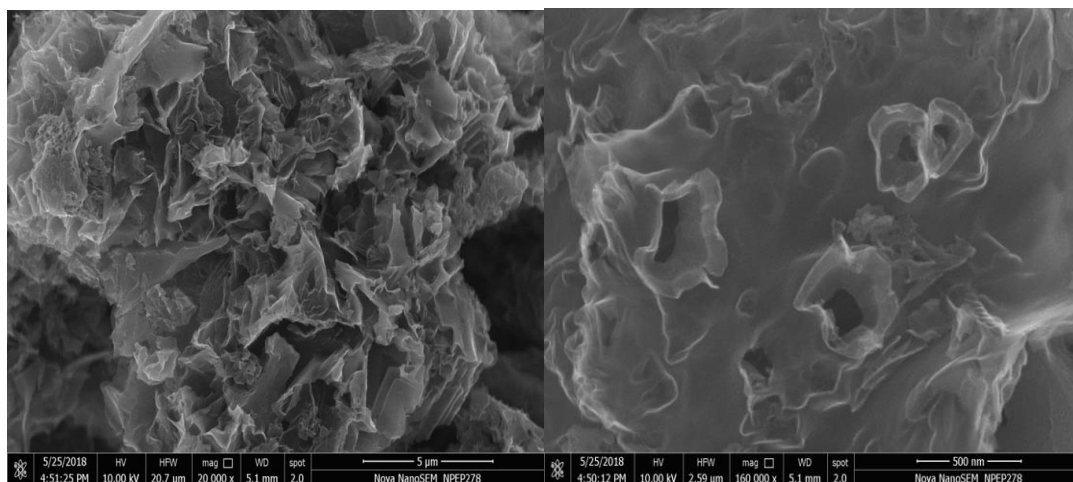
22 mV ning pärast 5000 tsüklit 36 mV. Hapniku redutseerumisvool ei muutu tsüklite jooksul palju, seega võib öelda et materjalid on stabiilsed. Ka kirjanduses on leitud, et Fe-N-C tüüpi katalüsaatorid on hea stabiilsusega [27].



Joonis 9. Materjali D-NCFE(1) hapniku redutseerumise polarisatsioonikõverad pärast 100, 200, 500, 1000, 2000 ning 5000 tsüklit O₂ küllastatud 0,1 M KOH lahuses. $\omega = 1900$ p/min, $\nu = 10$ mV/s.

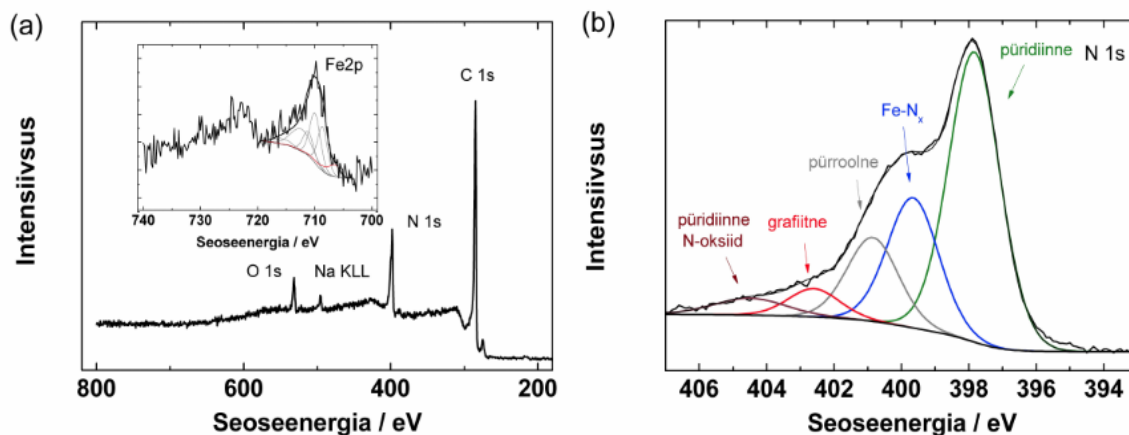
3.4 Katalüsaatori struktuur ja koostis

Süsinikmaterjali D-NCFE(1) pinnamorfoloogia uurimiseks kasutati skaneerivat elektronmikroskoopi (SEM). Joonisel 10 on toodud selle abil saadud kujutised, millelt on näha mitteregulaarne poorne struktuur, mis meenutab kortsus süsinikulehti.



Joonis 10. Süsinikmaterjali D-NCFE(1) SEM mikrofotod. Vasakul 20000 kordne suurendus, paremal 160000 kordne suurendus.

Materjali pinna koostise uurimiseks teostati XPS mõõtmised. Joonisel 11 on toodud materjali D-NCFe(1) XPS spektrid.



Joonis 11. Materjali D-NCFe(1) XPS spektrid. (a) Ülevaatespekter ja sissepaigutatud joonisel Fe2p kõrglahutusspekter. (b) N1s kõrglahutusspekter.

Tabelis 4 on toodud XPS andmete põhjal arvutatud pinna elementkoostis. On näha, et osaliselt on materjalis naatriumi, mis on ilmselt sinna sattunud NaCl jäägist. Pinnal olevast rauast on 90% oksüdeeritud vormis, ülejäänud 10% on metallilises vormis. Veidi üle poole lämmastikust pinnal on püridiinses vormis, peaaegu veerand on rauaga koordineerunud. Väiksem osa lämmastikust on pürroolises ning grafiitses vormis, lisaks on alla 5% ka püridiinse N-oksiidi kujul. Need tulemused vastavad kirjandusele, kus just püridiinsed ja rauaga koordineerunud vormid on hapniku redutseerumisreaktsioonil elektrokatalüütiliselt aktiivsed [10,11].

Tabel 4. Materjali D-NCFe(1) pindkihi koostis XPS andmete põhjal.

Pinna elementkoostis (aatom %)					Lämmastikuvormide suhteline sisaldus (%)				
C	Fe	N	Na	O	Püridiinne	Pürroolne	Grafiitne	Fe-N _x	N-O
74,0	0,2	20,0	0,7	5,2	52,1	15,1	5,1	23,4	4,3

KOKKUVÕTE

Antud töö eesmärgiks oli valmistada pürolüüsi teel odavatest ja kättesaadavatest lähteainetest süsinikmaterjale, mis oleksid aktiivsed katalüsaatorid hapniku elektroredutseerumisel. Süsinikmaterjalide poorsuse suurendamiseks kasutati matriitsina NaCl kristalle ning uuriti, kuidas lähteainete sisalduse ning pürolüüsiteemperaatuuri varieerimine saadud materjalide elektrokatalüütilisi omadusi muudavad. Lämmastikuallikana kasutati töös ditsüaandiamiidi või ureat, süsinikuallikana glükoosi ja rauaallikaks oli kaaliumheksatsüanoferraat(III).

Elektrokeemilised mõõtmised viidi läbi aluselises keskkonnas 0,1 M KOH lahuses kasutades pöörleva ketaselektroodi meetodit. $K_3[Fe(CN)_6]$ lisamisel tõusis materjali aktiivsus märkimisväärselt, koguse edasine tõstmine ning ka langetamine vähendasid katalüsaatori aktiivsust märgatavalt. Ditsüaandiamiidi koguse suurendamine ei muutnud oluliselt saadud katalüsaatormaterjali aktiivsust, kuid ditsüaandiamiidi vahetamine urea vastu vähendas elektrokatalüütilist aktiivsust oluliselt. NaCl koguse suurendamine tõstis veidike hapniku redutseerumise aktiivsust, NaCl koguse vähendamine viis aktiivsust märkimisväärselt alla. Pürolüüsiteemperaatuuri tõstmine 800 °C pealt 900 °C peale vähendas materjali aktiivsust.

Materjalide stabiilsust hinnati lühiajalises stabiilsustestis. Metanooli mõju määramiseks katalüsaatorile tehti mõõtmised 3 M metanooli sisaldusega lahuses. Katalüsaatormaterjal näitas väga head stabiilsust ning metanoolitaluvust. Tsüaniidanioonide mõju uurimiseks tehti mõõtmised 10 mM NaCN sisaldusega lahuses. CN^- ionide juuresolek vähendas tugevalt rauda sisaldava materjali aktiivsust, mis näitab lämmastikuga koordineeritud rauatsentrite olulist rolli hapniku redutseerumisreaktsiooni katalüüsil.

Tulemustest järeldub, et kasutatud odavatest lähteainetest on võimalik valmistada leeliselises keskkonnas küllalt kõrge aktiivsusega O_2 redutseerumise elektrokatalüsaatoreid. Saadud materjalide elektrokatalüütiline aktiivsus sõltub oluliselt kasutatud lähteainete kogustest ja valmistamisprotseduurist.

Electroreduction of oxygen on iron-containing nitrogen-doped carbon materials prepared on NaCl templates

Silver Juvanen

SUMMARY

The purpose of this work was to synthesise active carbon-based catalysts for the oxygen reduction reaction from cheap and abundant precursors. NaCl templates were used to increase the porosity of the material. Dicyandiamide or urea was used as nitrogen source, the carbon source was glucose and potassium hexacyanoferrate(III) was used as an iron source. The ratio of precursors in the material and the pyrolysis temperature were changed and corresponding changes in electrocatalytic activity for oxygen reduction were measured.

Electrochemical studies for the oxygen reduction reaction were conducted in alkaline 0,1 M KOH solution using the rotating disk electrode method. Adding potassium hexacyanoferrate to the material notably increased catalytic activity. Further increase or decrease in the amount of $K_3[Fe(CN)_6]$ reduced the activity of the catalyst noticeably. Increasing the amount of dicyandiamide reduced the activity of the material by a small amount. Changing the nitrogen source to urea decreased electrocatalytic activity by a large degree. Increasing the amount of NaCl slightly increased activity, but decreasing the quantity reduced catalytic activity. Raising the pyrolysis temperature from 800 °C to 900 °C decreased the activity of the catalyst noticeably.

A short-term durability test was performed on the material. To see the effect of methanol, electrochemical measurements were made in a solution with 3 M added methanol. The effect of cyanide anions were studied in a solution containing 10 mM NaCN. The presence of CN^- strongly suppressed electrocatalytic activity, which shows the importance of nitrogen coordinated iron centres on the catalysis of the oxygen reduction reaction.

In alkaline media it is possible to synthesise relatively active oxygen reduction reaction catalysts from cheap precursors. Electrocatalytic activity of the resultant materials depends strongly on the amount of precursors used and the procedure employed to make them.

KASUTATUD KIRJANDUS

- [1] A.A. Gewirth, M.S. Thorum, Electroreduction of Dioxygen for Fuel-Cell Applications: Materials and Challenges, *Inorganic Chemistry* 49 (2010) 3557.
- [2] C. Song, J. Zhang, PEM Fuel Cell Electrocatalysts and Catalyst Layers. Springer, London, 2008, p. 90.
- [3] M.R. Tarasevich, A. Sadkowski, E. Yeager, Oxygen Electrochemistry in: B. Conway, J. Bockris, E. Yeager, S. Khan, R. White, (Eds.), *Comprehensive Treatise of Electrochemistry*, Vol. 7, Plenum Press, New York, 1983, p. 301.
- [4] K. Gong, F. Du, Z. Xia, M. Durstock, L. Dai, Nitrogen-Doped Carbon Nanotube Arrays with High Electrocatalytic Activity for Oxygen Reduction, *Science* 323 (2009) 760.
- [5] X. Cheng, Z. Shi, N. Glass, L. Zhang, J. Zhang, D. Song, Z.-S. Liu, H. Wang, J. Shen, A review of PEM hydrogen fuel cell contamination: Impacts, mechanisms, and mitigation, *Journal of Power Sources* 165 (2007) 739.
- [6] A. Serov, M.H. Robson, K. Artyushkova, P. Atanassov, Templated non-PGM cathode catalysts derived from iron and poly(ethyleneimine) precursors, *Applied Catalysis B: Environmental* 127 (2012) 300.
- [7] P. Yan, J. Liu, S. Yuan, Y. Liu, W. Cen, Y. Chen, The promotion effects of graphitic and pyridinic N combinational doping on graphene for ORR, *Applied Surface Science* 445 (2018) 398.
- [8] X. Zhang, P. Lu, X. Cui, L. Chen, C. Zhang, M. Li, Y. Xu, J. Shi, Probing the electrocatalytic ORR activity of cobalt-incorporated nitrogen-doped CNTs, *Journal of Catalysis* 344 (2016) 455.
- [9] A. Serov, K. Artyushkova, E. Niangar, C. Wang, N. Dale, Nano-structured non-platinum catalysts for automotive fuel cell application, *Nano Energy* 16 (2015) 293.
- [10] U.I. Kramm, J. Herranz, N. Larouche, T.M. Arruda, M. Lefevre, F. Jaouen, P. Bogdanoff, S. Fiechter, I. Abs-Wurmbach, S. Mukerjee, J.-P. Dodelet, Structure of the catalytic sites in Fe/N/C-catalysts for O₂reduction in PEM fuel cells, *Physical Chemistry Chemical Physics* 14 (2012) 11673.
- [11] K. Strickland, E. Miner, Q. Jia, U. Tylus, N. Ramaswamy, W. Liang, M.-T. Sougrati, F. Jaouen, S. Mukerjee, Highly active oxygen reduction non-platinum group metal electrocatalyst without direct metal-nitrogen coordination, *Nature Communications* 6 (2015) 7343.

- [12] N. Muthuswamy, M.E.M. Buan, J.C. Walmsley, M. Rønning, Evaluation of ORR active sites in nitrogen-doped carbon nanofibers by KOH post treatment, *Catalysis Today* 301 (2018) 11.
- [13] M.K. Liu, Y.F. Song, S.X. He, W.W. Tjiu, J.S. Pan, Y.Y. Xia, T.X. Liu, Nitrogen-doped graphene nanoribbons as efficient metal-free electrocatalysts for oxygen reduction, *Applied Materials and Interfaces* 6 (2014) 4214.
- [14] H. Deng, Q. Li, J. Liu, F. Wang, Active sites for oxygen reduction reaction on nitrogen-doped carbon nanotubes derived from polyaniline, *Carbon* 112 (2017) 220.
- [15] M.H. Sun, S.Z. Huang, L.H. Chen, Y. Li, X.Y. Yang, Z.Y. Yuan, B.L. Su, Applications of hierarchically structured porous materials from energy storage and conversion, catalysis, photocatalysis, adsorption, separation, and sensing to biomedicine, *Chemical Society Reviews* 45 (2016) 3479.
- [16] M.X. Shen, C.T. Wei, K.L. Ai, L.H. Lu, Transition metal-nitrogen-carbon nanostructured catalysts for the oxygen reduction reaction: From mechanistic insights to structural optimization, *Nano Research* 10 (2017) 1449.
- [17] H.J. Zeng, W. Wang, J. Li, J. Luo, S.L. Chen, In Situ Generated Dual-Template Method for Fe/N/S Co-Doped Hierarchically Porous Honeycomb Carbon for High-Performance Oxygen Reduction, *ACS Applied Materials and Interfaces* 10 (2018) 8721.
- [18] W.H. Niu, L.G. Li, N. Wang, S.B. Zeng, J. Liu, D.K. Zhao, S.W. Chen, Volatilizable template-assisted scalable preparation of honeycomb-like porous carbons for efficient oxygen electroreduction, *Journal of Materials Chemistry A* 4 (2016) 10820.
- [19] F.P. Pan, Y.X. Duan, X.K. Zhang, J.Y. Zhang, A Facile Synthesis of Nitrogen/Sulfur Co-Doped Graphene for the Oxygen Reduction Reaction, *ChemCatChem* 8(1) (2016) 163.
- [20] Y.H. Qian, T. An, K.E. Birgersson, Z.L. Liu, D. Zhao, Web-Like Interconnected Carbon Networks from NaCl-Assisted Pyrolysis of ZIF-8 for Highly Efficient Oxygen Reduction Catalysis, *Small* 14 (2018) 1704169.
- [21] S. Liu, Z. Yang, M.L. Li, W.J. Lv, L.W. Liu, Y. Wang, X.W. Chen, X.S. Zhao, P. Zhu, G.X. Wang, Facile synthesis of 3D hierarchical mesoporous Fe-C-N catalysts as efficient electrocatalysts for oxygen reduction reaction, *International Journal of Hydrogen Energy* 43(10) (2018) 5163.
- [22] Y. Zhang, L.B. Huang, W.J. Jiang, X. Zhang, Y.Y. Chen, Z.D. Wei, L.J. Wan, J.S. Hu, Sodium chloride-assisted green synthesis of a 3D Fe-N-C hybrid as a highly active

electrocatalyst for the oxygen reduction reaction, *Journal of Materials Chemistry A* 4 (2016) 7781.

[23] Y.R. Li, W.L. Liao, Z.B. Li, T. Feng, L.T. Sun, C.Z. Guo, J. Zhang, J.Q. Li, Building three-dimensional porous nano-network for the improvement of iron and nitrogen-doped carbon oxygen reduction electrocatalyst, *Carbon* 125 (2017) 640.

[24] A.J. Bard, L.R. Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, Wiley, New York, 2001.

[25] D.B. Sirdeshmukh, L. Sirdeshmukh, K.G. Subhadra., *Alkali Halides: A Handbook of Physical Properties*. Springer Science & Business Media, 2001, p. 70

[26] U. Tylus, Q. Jia, K. Strickland, N. Ramaswamy, A. Serov, P. Atanassov, S. Mukerjee, Elucidating Oxygen Reduction Active Sites in Pyrolyzed Metal–Nitrogen Coordinated Non-Precious-Metal Electrocatalyst Systems, *Journal of Physical Chemistry C* 118 (2014) 8999.

[27] H. Peng, Z. Mo, S. Liao, H. Liang, L. Yang, F. Luo, H. Song, Y. Zhong, B. Zhang, High performance Fe-and N-doped carbon catalyst with graphene structure for oxygen reduction. *Scientific Reports* 3 (2013) 1765.

Tänuavaldus

Soovin tänada oma juhendajaid Ave Sarapuud ja Kaido Tammeveskit. Tänan ka Leonard Matiseni XPS mõõtmiste eest, Mati Kooki XPS andmete analüüsi eest ja Sergei Vlassovit SEM mõõtmiste eest.

Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja lõputöö üldsusele kättesaadavaks tegemiseks

Mina, Silver Juvanen

1. annan Tartu Ülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) enda loodud teose „Hapniku elektroredutseerumine NaCl matriitsi juuresolekul pürolüüsitud Fe-sisaldavatel lämmastikuga dopeeritud süsinikmaterjalidel”

mille juhendajad on Ave Sarapuu ja Kaido Tammeveski

- 1.1.reprodutseerimiseks säilitamise ja üldsusele kättesaadavaks tegemise eesmärgil, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace-is lisamise eesmärgil kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni;
 - 1.2.üldsusele kättesaadavaks tegemiseks Tartu Ülikooli veebikeskkonna kaudu, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace'i kaudu kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni.
2. olen teadlik, et punktis 1 nimetatud õigused jäävad alles ka autorile.
 3. kinnitan, et lihtlitsentsi andmisega ei rikuta teiste isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse seadusest tulenevaid õigusi.

Tartus, **30.05.2018**